



Europäisches  
Patentamt  
European Patent  
Office  
Office européen  
des brevets

Description of DE2549083

[Print](#)[Copy](#)[Contact Us](#)[Close](#)

## Result Page

Notice: This translation is produced by an automated process; it is intended only to make the technical content of the original document sufficiently clear in the target language. This service is not a replacement for professional translation services. The esp@cenet® Terms and Conditions of use are also applicable to the use of the translation tool and the results derived therefrom.

Method to the production of oxygen electrodes,

in particular for Brennstoffzellen the instant invention concerns the production of Kathoden; in particular for fuel cells, which with oxygen or air in acidic electrolyte solutions operated to become to be able. The object of the invention is the production of platinum-metal-free cathodes, which maintain their activity in acidic electrolyte solutions during prolonged load.

For the electrochemical reduction of the oxygen series of electrodes become already described, which fulfill substantial requirements for the technical operation: A porosity sufficient for the supply of the oxygen, an hydrophobic behavior sufficient to the prevention of Elektrolyteinbrüchen, one by corresponding catalysts - usually platinum and/or. Platinum metal alloy conditional high catalytic activity as well as an electric conductivity sufficient for the electron exchange in the cathode.

There the general use of platinum and/or. Platinum metal alloys to the acceleration of the cathodic cell reaction  $2 + 4 H^+ + 4 e = 2 H_2O$  in the acidic electrolyte solutions desired to the avoidance of a carbonating is uneconomic and other metal catalysts corrode, became Catalysts (Metallphthalocyaninen, Porphyrin metal chelates among other things) in the last years increased interest brought.

To the one this decreased/went back to biochemical findings, are decisive after which in the human organism straight metal chelates with Porphyrinstruktur for the reduction of the oxygen. On the other hand also those spoke the bottom catalytic influence of metal chelates with the cathodic reduction of the oxygen in alkaline and/or. acidic electrolyte solutions achieved current densities for the electrochemical use of organic catalysts (see.

▲ top

US patent 3.410.727, Allis Ghalmers; French patent 1.538.821, Bosch; French patent 1.591.825, Siemens; Patent Laid open 2.052.955 and 2.049.008, Battelle; Patent Laid open 2.046.354, BASF).

The application type of the organic catalysts contained oxygen cathodes is however relatively small, in particular if oxygen in acidic electrical Lösungen (e.g. in 6n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) over long time cathodic reduced will is. The electrochemical activity of the oxygen cathodes decreases during long-term stress in relatively short time, whereby becomes attributed in the literature the electrodes constructed with particularly active organic electrocatalysts the smallest stability (see. F. Beck, reports of the Bunsengesellschaft 77, 363, 1973).

It was now found that the stability of the oxygen cathodes catalyzed with polymere iron Phthalocyaninen is to be improved, as (A) the physical-chemical properties important for the electrical catalysis (catalase activity, conductivity, acidic resistance, catalytic activity of the oxygen reduction) of the polymere iron Phthalocyanins by chemical changes of the polymer backbone optimized become, and (B) the optimized iron Phthalocyaninkatalysator into an electronic conductive porous electrode incorporated becomes, those by its structure a continuous stress favored.

Between Katalaseaktivität and conductivity on the one hand, on the other hand at Phthalocyaninen a context is found to catalytic activity of the electrochemical oxygen reduction and long term stability of oxygen electrodes, become fixed by which important conditions of the catalysts for the incorporation in oxygen cathodes: 1. an high acidic stability 2. a large specific conductivity, with also the high mobile hole portion involved to be must 3. an high Katalaseaktivität 4. an high catalytic activity of the Sauerstoffre duktion.

With the catalysts treated in the invention assumed that that the aforementioned conditions with polymere Eisenphthalocyaninen can be attained it was contained, the linear or net-similar macromolecules formed by linkage of monomer over common phenyl rings. For this type of polymer a pronounced Delokalisation of the  $\pi$  - electrons discussable, which the acidic resistance and conductivity can affect.

The synthesis made taking as a basis of the regulations known bottom thereby for metal Polyphthalocyanine (e.g. the regulation of W.C. Drink pool of broadcasting corporations and J.C. Bailar, J. Amer. Crude one. Soc. 81, 4795, 1959, for copper Poly phthalocyanin), those on the basis of Pyromellithsäurehydride or Tetracyanobenzol in the melt or in the solution with urea, an iron salt and with one or without catalyst to the polymers leads. The crosslinking and thus the structure and size of the macromolecules became by change of the synthesis parameters (like temperature, reaction time, annealing in the vacuum, Konzentration the starting products, Reaktionskatalysatoren) directed. In addition the removal reacted starting products and during the synthesis of developed intermediates in each case a cleaning process of the crude products connected existing from several steps did not become, that among other things an extraction with organic solvents, a vacuum sublimation with 10<sup>-1</sup> to 10<sup>-2</sup> Torr like a falling down from concentrated sulfuric acid included.

The so obtained pure polymere Eisenphthalocyanine is characterised by an acidic resistance, a Katalaseaktivität and a conductivity high compared with corresponding monomers.

In corresponding manner also polymere Kobaltphthalocyanine could become synthesized, possess some high acidic resistance, Katalaseaktivität and conductivity.

Both to the optimization of the catalytic action of the polymere Eisenphthalocyanine and regarding an useful use during continuous stress several conditions are to be kept with the structure of the oxygen cathodes: 1. The organic catalyst must be located in narrow compound to a surface-rich and coal-inertial characterized by basic waiter groups of flat, there itself by the enlargement of the active area and by one - e.g. Moessbauer-spectroscopic it knowable - electronic interaction between Phthalocyanin and coal the catalytic activity to increase leaves to the reciprocal effects and in addition can by effect the stability in acidic electrolytes of verbes to be sert.

2. During continuous stress between Phthalocyaninkatalysator, electrolyte and gas phase at the electrical must lytmenisken the electrode pores existing reaction zone unchanged to remain.

3. To the guarantee unimpaired electron from rope of a sches between carrier, Phthalocyaninkatalysator and Oxygen must the cathode an high electrical leads ability to possess.

The requirements placed against the oxygen cathode leave themselves in accordance with instant invention by the fact to obtained that with the production will proceed as follows: (A) Deposition of the polymere Eisenphthalocyanin catalysts according to invention of high Katalaseaktivität, conductivity etc. on a surface-rich coal-inertial (with a specific surface of approximately 1500 m<sup>2</sup>/g), as into the solution of the cleaned catalysts into concentrated sulfuric acid after addition of the coal carrier water is stirred.

(B) Hydrophobic treatment of a Kohlepulvers characterized by basic groups of surfaces (e.g. Acetogenruss) by Anteigen of the coal with diluted teflon suspension and removal of wet remainders through heat in the vacuum.

▲ top (C) Inject the mixed portions (A) and (B) after support of a teflon carrier a bottom pressure of approximately 1000 kp/cm<sup>2</sup>.

The thin electrodes producible after the described method with low costs show one for the use in electrochemical cells sufficient mechanical strength, which can be strengthened with large sizes by pressing a metallic supporting net in more other. The polymere Eisenphthalocyanine contained electrodes according to invention are characterised in addition by an high activity with the electrochemical oxygen reduction and by a remarkable stability during long-term stress in acidic electrolytes. Erfin the dung-in accordance with-eaten cathodes exceed at it the electrochemical activity and long term stability that so far bekann ten, with organic Chelatkatalysatoren prepared oxygen cathodes.

The oxygen electrodes according to invention insertable in acidic and alkaline electrolyte solutions are for the application in fuel cells, which work with liquid and gaseous fuel, as well as for Primärund secondary batteries, for example Met all/air asking terien, suitable.

Example 1, 200 mg 40 mg of a high-crosslinked iron Polyphthalocyanin (conductivity  $\rho = 1.2 \sim 10^{-10}$  ohm 1 cm<sup>1</sup>; Katalaseaktivi did to  $v_0 = 75$  mmol  $\sim 1$  min contained active carbon (Norit - BRX) became with 200 mg Acetogenruss (the firm Knapsack AG, Cologne), which with 0,5 ml teflon suspension (dilution 1:50) angeteigt and dried was, mixed.

After injecting the mixture with a teflon layer (pore diameter 60 Xum) an electrode with a diameter of 30 mm and a thickness of approximately 1 mm was present.

The examination of the electrocatalytic activity of the electrode made in an electrochemical cell, measured in which the potential of the electrode washed around by oxygen became over a Luggin capillary against a reversible autogenous hydrogen electrode in 6n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Some the potential values obtained without correction of the inner resistance with various current densities as well as the equilibrium rest potential of the oxygene electrode are in the 1. Table assembled.

Table 1 potential current density - measurement (6n X2S04 250 C)

Potential [mV] current density [mA/cm2]

1005 (equilibrium rest potential) O

840 20

800 40

755 60

720 80

690,100 bottom consideration of the catalyst quantity effective per cm2 electrode area results in the case of a potential of 690 mVs (800 mVs) for the cathodic oxygen reduction as activity 16 A/g Kat. (7 A/g Kat.), which lies over the activity of known organic catalysts (see. H. Jahnke, M. Beautiful fount and G. Carpenter, Bosch technical one. Ber. 4, 99, 1973).

Example 2 using a high-crosslinked iron Polyphthalo cyanogen in with the conductivity  $68 - =3 \sim 1077 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  and the Katalaseaktivität  $v = 56 \text{ mmol l}^{-1} \text{ min}^{-1}$  became analogous for the example 1 an oxygen electrode prepared and into the electrochemical cell used. The detection of the long term stability in 6n H2S04 the electrode potential, which adjusts itself during a predetermined current load of 20 mA/cm2, became timed followed. This potential process is in the 2. Table shown.

Table 2 potential time performance (current density: 20 mA/cm2; 6n H#SO4, 250 C)

Time (hours) potential (mV3)

50 770

100 770

200 770

300 765

400 750

500,745,600,740

800 740

the stability of the described electrodes sungen for katho the dische reduction of oxygen in acidic Elektrolytlö exceeds 1000 735 the measured long term stability of the electrodes according to invention. For example Ko balt Dibenztetraazaannulen is in a O2-Elektrode only few hours active (see. H. Jshnke, M. Beautiful fount and G.

Carpenter, Bosch technical one. Ber. 4, 101, 1973).

▲ top



Europäisches  
Patentamt  
European Patent  
Office  
Office européen  
des brevets

[Claims of DE2549083](#)[Print](#)[Copy](#)[Contact Us](#)[Close](#)

## Result Page

Notice: This translation is produced by an automated process; it is intended only to make the technical content of the original document sufficiently clear in the target language. This service is not a replacement for professional translation services. The esp@cenet® Terms and Conditions of use are also applicable to the use of the translation tool and the results derived therefrom.

Claims 1. Methods to the production of electrodes, which preferably are for the electrical reduction of oxygen in acidic electrolytes the suitable, characterised in that linear and laminar crosslinked polymere Eisenphthalocyanine of high conductivity, acidic resistance and #atalaseakti as active Eatalysatoren after applying on a surface-rich Drägerkohle with hydrophobierten, basic groups of surfaces a supporting Xohlepulver in interaction brought become vität.

2. Methods to the production of electrodes according to claim 1, characterised in that crosslinked polymere Kobaltphthalocyanine of high conductivity, acidic resistance and Katalaseaktivität as electrocatalysts used become.

3. Methods to the production of electrodes according to claim 1, characterised in that mixtures of nests of polymere iron and Kobaltphthalocyanine of high conductivity, acidic resistance and Xatalaseaktivität as Elektrokat alysatoren used become.

4. Method to the production of electrodes according to claim 1, characterised in that crosslinked polymere Phthalocyanine with two or several various central-metallic per macromolecule, which exhibits high conductivity, acidic resistance and Katalaseaktivität, when electrocatalysts become used.

▲ top

⑤

Int. Cl. 2:

**C 25 B 11/06**

H 01 M 4/88

H 01 M 4/90

⑯

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

**DEUTSCHES**



**PATENTAMT**

Behördeneigentlich

**DT 25 49 083 A 1**

⑪

# Offenlegungsschrift

**25 49 083**

⑫

Aktenzeichen:

P 25 49 083.9

⑬

Anmeldetag:

3. 11. 75

⑭

Offenlegungstag:

5. 5. 77

⑳

Unionspriorität:

⑳ ㉑ ㉒

⑤A

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Sauerstoffelektroden, insbesondere für Brennstoffzellen

⑦

Anmelder:

Meier, Hans, Prof. Dr., 8600 Bamberg

⑧

Erfinder:

Meier, Hans, Prof. Dr.; Tschirwitz, Ulrich, Dr.;  
Zimmerhackl, Erwin, Dr.; Albrecht, Wolfgang, Dr.; 8600 Bamberg

**DT 25 49 083 A 1**

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Elektroden, die vorzugsweise für die Elektroreduktion von Sauerstoff im sauren Elektrolyten geeignet sind, dadurch gekennzeichnet, daß linear und flächig vernetzte polymere Eisenphthalocyanine hoher Leitfähigkeit, Säureresistenz und Katalaseaktivität als aktive Katalysatoren nach Aufbringen auf eine oberflächenreiche Trägerkohle mit einem hydrophobierten, basische Oberflächengruppen tragenden Kohlepulver in Wechselwirkung gebracht werden.
2. Verfahren zur Herstellung von Elektroden nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß vernetzte polymere Kobaltphthalocyanine hoher Leitfähigkeit, Säureresistenz und Katalaseaktivität als Elektrokatalysatoren verwendet werden.
3. Verfahren zur Herstellung von Elektroden nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Mischungen vernetzter polymerer Eisen- und Kobaltphthalocyanine hoher Leitfähigkeit, Säureresistenz und Katalaseaktivität als Elektrokatalysatoren verwendet werden.
4. Verfahren zur Herstellung von Elektroden nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß vernetzte polymere Phthalocyanine mit zwei oder mehreren verschiedenen Zentralmetallen pro Makromolekül, die hohe Leitfähigkeit, Säureresistenz und Katalaseaktivität aufweisen, als Elektrokatalysatoren verwendet werden.

Prof. Dr. Hans Meier

8600 Bamberg

Waldwiesenstr. 15

75/8778

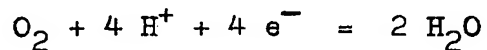
. 2 .

Verfahren zur Herstellung von Sauerstoffelektroden,  
insbesondere für Brennstoffzellen

Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung von Kathoden, insbesondere für Brennstoffzellen, die mit Sauerstoff oder Luft in sauren Elektrolytlösungen betrieben werden können. Das Ziel der Erfindung ist die Herstellung platinmetallfreier Kathoden, die in sauren Elektrolytlösungen bei langer Belastung ihre Aktivität beibehalten.

Für die elektrochemische Reduktion des Sauerstoffs werden bereits eine Reihe von Elektroden beschrieben, die wesentliche Anforderungen für den technischen Betrieb erfüllen: Eine für die Zufuhr des Sauerstoffs genügende Porosität, ein zur Verhinderung von Elektrolyteinbrüchen hinreichend hydrophobes Verhalten, eine durch entsprechende Katalysatoren - meist Platin bzw. Platinmetall-Legierungen - bedingte hohe katalytische Aktivität sowie eine für den Elektronenaustausch in der Kathode ausreichende elektrische Leitfähigkeit.

Da der allgemeine Einsatz von Platin bzw. Platinmetall-Legierungen zur Beschleunigung der kathodischen Zellreaktion



in den zur Vermeidung einer Carbonatisierung angestrebten sauren Elektrolytlösungen unwirtschaftlich ist und andere Metallkatalysatoren korrodieren, wurde metallorganischen

3.

Katalysatoren (Metallphthalocyaninen, Porphyrin-Metallchelaten u.a.) in den letzten Jahren zunehmendes Interesse entgegengebracht.

Zum einen ging dies auf biochemische Erkenntnisse zurück, nach denen im menschlichen Organismus gerade Metallchelate mit Porphyrinstruktur für die Reduktion des Sauerstoffs entscheidend sind. Zum anderen sprachen auch die unter dem katalytischen Einfluß von Metallchelaten bei der kathodischen Reduktion des Sauerstoffs in alkalischen bzw. sauren Elektrolytlösungen erreichten Stromdichten für den elektrochemischen Einsatz organischer Katalysatoren (vgl.

US Patent 3.410.727, Allis-Chalmers; französisches Patent 1.538.821, Bosch; französisches Patent 1.591.825, Siemens; Offenlegungsschrift 2.052.955 und 2.049.008, Battelle; Offenlegungsschrift 2.046.354, BASF).

Die Einsatzmöglichkeit der organische Katalysatoren enthaltenden Sauerstoffkathoden ist jedoch verhältnismäßig gering, insbesondere wenn Sauerstoff in sauren Elektrolytlösungen (z.B. in 6n  $H_2SO_4$ ) über lange Zeit kathodisch reduziert werden soll. Die elektrochemische Aktivität der Sauerstoffkathoden nimmt nämlich bei Langzeitbelastung in verhältnismäßig kurzer Zeit ab, wobei in der Literatur den mit besonders aktiven organischen Elektrokatalysatoren aufgebauten Elektroden die geringste Stabilität zugeschrieben wird (vgl. F. Beck, Berichte der Bunsengesellschaft 77, 363, 1973).

Es wurde nun gefunden, daß die Stabilität der mit polymeren Eisen-Phthalocyaninen katalysierten Sauerstoffkathoden zu verbessern ist, indem

(a) die für die Elektrokatalyse wichtigen physikalisch-chemischen Eigenschaften (Katalaseaktivität, Leitfähigkeit, Säureresistenz, katalytische Aktivität der Sauerstoffreduktion) des polymeren Eisen-Phthalocyanins durch chemische Änderungen des Polymergerüsts optimiert werden, und



· 4 ·

(b) der optimierte Eisen-Phthalocyaninkatalysator in eine elektronisch leitende poröse Elektrode eingebaut wird, die durch ihren Aufbau eine Dauerbelastung begünstigt.

Zwischen Katalaseaktivität und Leitfähigkeit einerseits, katalytischer Aktivität der elektrochemischen Sauerstoffreduktion und Langzeitstabilität von Sauerstoffelektroden andererseits wird an Phthalocyaninen ein Zusammenhang gefunden, durch den wichtige Bedingungen der Katalysatoren für den Einbau in Sauerstoffkathoden festgelegt werden:

1. eine hohe Säurestabilität
2. eine große spezifische Leitfähigkeit, bei der auch ein hoher Defektelektronenanteil beteiligt sein muß
3. eine hohe Katalaseaktivität
4. eine hohe katalytische Aktivität der Sauerstoffreduktion.

Bei den in der Erfindung behandelten Katalysatoren wurde davon ausgegangen, daß die angeführten Bedingungen mit polymeren Eisenphthalocyaninen zu erreichen sind, die durch Monomerverknüpfung über gemeinsame Phenylringe gebildete lineare oder netzähnliche Makromoleküle enthalten. Für diesen Polymertyp ist nämlich eine ausgeprägte Delokalisation der  $\pi$ -Elektronen diskutierbar, die sich auf die Säureresistenz und Leitfähigkeit auswirken kann. Die Synthese erfolgte dabei unter Zugrundelegung der für Metall-Polyphthalocyanine bekannten Vorschriften (z.B. der Vorschrift von W.C. Drinkard und J.C. Bailar, J. Amer. Chem. Soc. 81, 4795, 1959, für Kupfer-Polyphthalocyanin), die ausgehend von Pyromellithsäureanhydrid oder Tetracyanobenzol in der Schmelze oder in der Lösung mit Harnstoff, einem Eisensalz und mit einem oder ohne Katalysator zu den Polymeren führen. Die Vernetzung und damit die Struktur und Größe der Makromoleküle wurde durch Änderung der Syntheseparameter (wie Temperatur, Reaktionszeit, Temperung im Vakuum, Kon-

. 5 .

zentration der Ausgangsprodukte, Reaktionskatalysatoren) gelenkt. Zur Entfernung nicht umgesetzter Ausgangsprodukte und während der Synthese entstandener Zwischenprodukte wurde außerdem jeweils ein aus mehreren Schritten bestehender Reinigungsprozess der Rohprodukte angeschlossen, der u.a. eine Extraktion mit organischen Lösungsmitteln, eine Vakuumsublimation bei  $10^{-1}$  bis  $10^{-2}$  Torr sowie eine Umfällung aus konzentrierter Schwefelsäure einbezog.

Die so erhaltenen reinen polymeren Eisenphthalocyanine zeichnen sich durch eine im Vergleich zu entsprechenden Monomeren hohe Säureresistenz, Katalaseaktivität und Leitfähigkeit aus.

In entsprechender Weise konnten auch polymere Kobaltphthalocyanine synthetisiert werden, die eine hohe Säureresistenz, Katalaseaktivität und Leitfähigkeit besitzen.

Sowohl zur Optimierung der katalytischen Wirkung der polymeren Eisenphthalocyanine als auch im Hinblick auf einen brauchbaren Einsatz bei Dauerbelastung sind beim Aufbau der Sauerstoffkathoden mehrere Bedingungen einzuhalten:

1. Der organische Katalysator muß in enger Verbindung zu einem oberflächenreichen und durch basische Oberflächengruppen gekennzeichneten Kohleträger stehen, da sich durch die Vergrößerung der aktiven Fläche und durch eine - z.B. mößbauerspektroskopisch erkennbare - elektronische Wechselwirkung zwischen Phthalocyanin und Kohle die katalytische Aktivität erhöhen läßt und außerdem durch den Wechselwirkungseffekt die Stabilität im sauren Elektrolyten verbessert werden kann.
2. Bei Dauerbelastung muß die zwischen Phthalocyaninkatalysator, Elektrolyt und Gasphase an den Elektrolytmenisken der Elektrodenporen bestehende Reaktions-

## . 6 .

zone unverändert bleiben.

3. Zur Gewährleistung eines ungestörten Elektronenaustausches zwischen Träger, Phthalocyaninkatalysator und Sauerstoff muß die Kathode eine hohe elektrische Leitfähigkeit besitzen.

Die an die Sauerstoffkathode gestellten Anforderungen lassen sich gemäß vorliegender Erfindung dadurch erhalten, daß bei der Herstellung wie folgt verfahren wird:

(a) Abscheidung der erfindungsgemäßen polymeren Eisenphthalocyanin-Katalysatoren hoher Katalaseaktivität, Leitfähigkeit usw. auf einen oberflächenreichen Kohleträger (mit einer spezifischen Oberfläche von etwa  $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ ), indem in die Lösung der gereinigten Katalysatoren in konzentrierter Schwefelsäure nach Zugabe des Kohleträgers Wasser eingerührt wird.

(b) Hydrophobierung eines durch basische Oberflächengruppen gekennzeichneten Kohlepulvers (z.B. Acetogenruß) durch Anteigen der Kohle mit verdünnter Teflonsuspension und Entfernung von Feuchteresten durch Ausheizen im Vakuum.

(c) Verpressen der vermischten Anteile (a) und (b) nach Auflage eines Teflonträgers unter einem Druck von etwa  $1000 \text{ kp/cm}^2$ .

Die nach dem beschriebenen Verfahren mit geringen Kosten herstellbaren dünnen Elektroden zeigen eine für den Einsatz in elektrochemischen Zellen ausreichende mechanische Festigkeit, die sich bei großen Abmessungen durch Einpressen eines metallischen Stütznetzes weiter verstärken läßt. Die polymere Eisenphthalocyanine enthaltenden erfindungsgemäßen Elektroden zeichnen sich außerdem durch eine hohe Aktivität bei der elektrochemischen Sauerstoffreduktion und durch eine bemerkenswerte Stabilität bei Langzeitbelastung im sauren Elektrolyten aus. Die erfin-

. 7 .

dungsgemäßen Kathoden übertreffen dabei die elektrochemische Aktivität und Langzeitstabilität der bisher bekannten, mit organischen Chelatkatalysatoren hergestellten Sauerstoffkathoden.

Die erfindungsgemäßen, in sauren und alkalischen Elektrolytlösungen einsetzbaren Sauerstoffelektroden sind für die Anwendung in Brennstoffzellen, die mit flüssigen und gasförmigen Brennstoffen arbeiten, sowie auch für Primär- und Sekundärbatterien, beispielsweise Metall/Luft-Batterien, geeignet.

#### Beispiel 1

200 mg einer 40 mg hochvernetztes Eisen-Polyphthalocyanin (Leitfähigkeit  $\sigma = 1,2 \cdot 10^{-8} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ; Katalaseaktivität  $v_0 = 75 \text{ mMol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) enthaltenden Aktivkohle (Norit - BRX) wurden mit 200 mg Acetogenruß (der Firma Knapsack AG, Köln), der mit 0,5 ml Teflonsuspension (Verdünnung 1:50) angeteigt und getrocknet war, vermischt. Nach Verpressen der Mischung mit einer Teflonschicht (Porendurchmesser  $60 \mu\text{m}$ ) lag eine Elektrode mit einem Durchmesser von 30 mm und einer Dicke von etwa 1 mm vor.

Die Prüfung der elektrokatalytischen Aktivität der Elektrode erfolgte in einer elektrochemischen Zelle, in der das Potential der von Sauerstoff umspülten Elektrode über eine Luggin-Kapillare gegen eine reversible autogene Wasserstoff-Elektrode in 6n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gemessen wurde.

Einige der ohne Korrektur des inneren Widerstands bei verschiedenen Stromdichten erhaltenen Potentialwerte sowie das Ruhepotential der Sauerstoffelektrode sind in der 1. Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 1 Potential-Stromdichte-Messung (6n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 25° C)

Potential [mV]	Stromdichte [mA/cm <sup>2</sup> ]
1005 (Ruhepotential)	0
840	20
800	40
755	60
720	80
690	100

Unter Berücksichtigung der pro cm<sup>2</sup> Elektrodenfläche wirk-  
samen Katalysatormenge ergibt sich bei einem Potential von  
690 mV (800 mV) für die kathodische Sauerstoffreduktion  
als Aktivität 16 A/g Kat. (7 A/g Kat.), die über der Akti-  
vität bisher bekannter organischer Katalysatoren liegt  
(vgl. H. Jahnke, M. Schönborn und G. Zimmermann, Bosch  
Techn. Ber. 4, 99, 1973).

### Beispiel 2

Unter Verwendung eines hochvernetzten Eisen-Polyphthalocyanins mit der Leitfähigkeit  $\sigma = 3 \cdot 10^{-7} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  und der Katalaseaktivität  $v_0 = 56 \text{ mMol l}^{-1} \text{ min}^{-1}$  wurde analog zum Beispiel 1 eine Sauerstoffelektrode hergestellt und in die elektrochemische Zelle eingesetzt. Zur Erfassung der Langzeitstabilität in 6n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde das Elektrodenpotential, das sich bei einer vorgegebenen Strombelastung von 20 mA/cm<sup>2</sup> einstellt, zeitlich verfolgt. Dieser Potentialverlauf ist in der 2. Tabelle wiedergegeben.

4.

Tabelle 2 Potential-Zeit-Verhalten  
(Stromdichte : 20 mA/cm<sup>2</sup>; 6n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 25° C)

Zeit [Stunden]	Potential [mV]
50	770
100	770
200	770
300	765
400	750
500	745
600	740
800	740
1000	735

Die gemessene Langzeitstabilität der erfindungsgemäßen Elektroden übertrifft die Stabilität der für die kathodische Reduktion von Sauerstoff in sauren Elektrolytlösungen beschriebenen Elektroden. Beispielsweise ist Kobalt-Dibenzotetraazaannulen in einer O<sub>2</sub>-Elektrode nur wenige Stunden aktiv (vgl. H. Jahnke, M. Schönborn und G. Zimmermann, Bosch Techn. Ber. 4, 101, 1973).